

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Yongju Jung et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: September 11, 2003

Examiner:

For: ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s)
herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2002-55319

Filed: September 12, 2003

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: September 11, 2003

By: 

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0055319
Application Number

출원년월일 : 2002년 09월 12일
Date of Application SEP 12, 2002

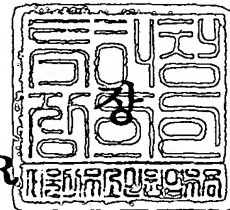
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 04 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

| | |
|------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0001 |
| 【제출일자】 | 2002.09.12 |
| 【발명의 명칭】 | 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지 |
| 【발명의 영문명칭】 | ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES AND LITHIUM SECONDARY BATTERIES COMPRISING THE SAME |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 삼성에스디아이 주식회사 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-001805-8 |
| 【대리인】 | |
| 【명칭】 | 유미특허법인 |
| 【대리인코드】 | 9-2001-100003-6 |
| 【지정된변리사】 | 오원석 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2001-041982-6 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 정용주 |
| 【성명의 영문표기】 | JUNG, YONG JU |
| 【주민등록번호】 | 680501-1657714 |
| 【우편번호】 | 442-813 |
| 【주소】 | 경기도 수원시 팔달구 영통동 1032-1 103호 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 김석 |
| 【성명의 영문표기】 | KIM, SEOK |
| 【주민등록번호】 | 700717-1010611 |
| 【우편번호】 | 407-063 |
| 【주소】 | 인천광역시 계양구 작전3동 현광아파트 103동 706호 |
| 【국적】 | KR |



1020020055319

출력 일자: 2003/4/11

【발명자】

【성명의 국문표기】

김잔디

【성명의 영문표기】

KIM, JAN DEE

【주민등록번호】

760304-2574729

【우편번호】

131-821

【주소】

서울특별시 중랑구 면목5동 153-4

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

2 면 2,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

14 항 557,000 원

【합계】

588,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

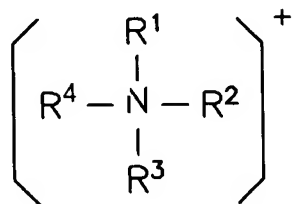


【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트; 리튬 솔트; 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹ 내지 R⁴는 각각 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 이들의 치환체이다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지는 수명 특성 및 고율 특성이 우수하다. 특히 고율에서 평균 방전전압이 상승하여 에너지 밀도가 증가한다.

【대표도】

도 2

【색인어】

알킬암모늄계 솔트, 전해질, 리튬 이차 전지



【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지{ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES AND LITHIUM SECONDARY BATTERIES COMPRISING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 단면도이다.

도 2는 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬-황 전지의 수명 1회
때의 방전곡선을 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬-황 전지의 수명특성 특성을
나타낸 그래프이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1: 전지 2: 양극

4: 음극 6: 세퍼레이터

8: 전극 조립체 10: 케이스

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<8> [산업상 이용 분야]

<9> 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으
로서, 더욱 상세하게는 수명 특성 및 고율 특성이 우수하고 특히, 고율에서 평균 방전전



압이 상승하여 에너지 밀도가 높은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<10> [종래 기술]

<11> 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다. 현재 상업화되어 사용 중인 리튬 이차 전지는 특히 3C라 일컬어지는 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다.

<12> 특히 최근에는 휴대 전자기기의 급속한 발전으로 가볍고 고용량인 이차 전지에 대한 요구가 갈수록 높아지고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 여러 이차 전지들 중에 황계 물질을 양극 재료로 사용하는 리튬 설퍼 전지에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.

<13> 리튬 설퍼 전지는 S-S 결합(Sulfur-Sulfur linkage)을 가지는 황계 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속, 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 리튬 설퍼 전지는 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.

<14> 리튬 설퍼 전지는 현재까지 개발되고 있는 전지중에서 에너지 밀도면에서 가장 유망하다. 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 밀도가 3830 mAh/g이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S₈)을 사용할 경우 에너지 밀도가 1675 mAh/g이기 때문



이다. 또한 양극 활물질로 사용되는 황계 물질은 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

<15> 그러나 아직 리튬 설퍼 전지 시스템으로 상용화에 성공한 예는 없는 실정이다. 리튬 설퍼 전지가 상용화될 수 없는 이유는 우선 황을 활물질로 사용하면 투입된 황의 양에 대한 전지 내 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 양을 나타내는 이용율이 낮아 극히 낮은 전지 용량을 나타낸다는 것이다.

<16> 또한, 산화환원 반응시에 황이 전해질로 유출되어 전지 수명이 열화되고, 적절한 전해액을 선택하지 못했을 경우 황의 환원물질인 리튬설파이드(Li_2S)가 석출되어 더 이상 전기화학반응에 참여하지 못하게 되는 문제점이 있다.

<17> 미국특허 제6,030,720호에서는 주용매가 $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ (여기에서 n 은 2 내지 10이고, R_1 및 R_2 는 알킬 또는 알콕시 그룹), 공용매는 도너 넘버(donor number)가 15 이상인 혼합 용매를 사용한다. 또한, 크라운 에테르(crown ether), 크립텐드(cryptand), 도너 용매 중 적어도 하나를 포함하는 용매를 포함하는 액체 전해액을 사용하며, 이 전해액은 방전된 후 결과적으로 캐소라이트(catholyte)가 되는 전해액이다. 그러나 이러한 전해액을 사용하여도 리튬 설퍼 전지의 고율 특성 또는 수명 특성은 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다.

<18> 현재 리튬 이온 전지에 사용되기 위한 전해액 성분으로 높은 이온 전도도와 함께 높은 산화전위를 보이는 전해질 솔트(salt)와 유기 용매에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이온 전지에서는 주로 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 와 같은 리튬 솔트가 사용되고 있다. 미국 특허 제5,827,602호에는 트리플레이트(triflate), 이미드(imide), 메타



이드(methide)계 음이온을 포함하는 리튬 솔트를 사용하는 비수계 전지에 대하여 기재되어 있다.

<19> 그러나 상기와 같은 리튬 이온 전지용 전해액은 리튬 이온 전지에서는 우수한 성능을 보이나 리튬 설퍼 전지에서는 전지 특성이 열화되는 등의 문제가 있어 리튬 이온 전지의 전해액을 리튬 설퍼 전지의 전해액으로 그대로 이용하지 못하고 있다.

<20> 이것은 리튬 이온 전지에 주로 사용되는 카보네이트계 전해액에서 폴리설퍼이드의 전기화학 반응이 매우 불안정하기 때문이다. 리튬 설퍼 전지의 전해액으로 사용되기 위해서는 폴리설퍼이드의 전기화학 반응이 안정되게 일어나고 생성된 고농도의 폴리설퍼이드가 용해될 수 있는 전해액의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

<21> 리튬 설퍼 전지는 전해액으로 이용되는 솔트 및 유기용매의 종류와 조성에 따라 전지 특성이 크게 달라진다. 그러나 지금까지 우수한 수명 특성 및 고율 특성을 보이는 리튬 설퍼 전지에 적합한 최적의 솔트 및 유기 용매의 종류와 조성에 대해서는 구체적으로 나타나 있지 않다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<22> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 수명 특성 및 고율 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 전해액을 제공하는 것이다.

<23> 본 발명의 목적은 또한 상기 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

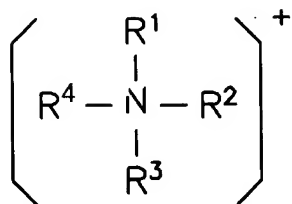


【발명의 구성 및 작용】

<24> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트; 리튬 솔트; 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

<25> [화학식 1]

<26>



<27> 상기 화학식 1에서,

<28> R^1 내지 R^4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 이들의 치환체이다.

<29> 본 발명은 또한, 상기 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

<30> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<31> 리튬 설퍼 전지를 방전시키면, 양극에서 황 원소(S_8)가 환원되어 설퍼이드(S^{2-}) 또는 폴리설퍼이드(S_n^{-1} , S_n^{-2} , 여기서 $n \geq 2$)가 생성된다. 그러므로 리튬-설퍼 전지는 황 원소, 리튬 설퍼이드(Li_2S), 또는 리튬 폴리설퍼이드(Li_2S_n , $n = 2, 4, 6, 8$)를 양극 활물질로 사용한다. 이중 황은 극성이 작고, 리튬설퍼이드나 리튬 폴리설퍼이드는 극성이 큰 이온성 화합물이며, 리튬 설퍼이드는 유기용매에 침전 상태로 존재하나 리튬 폴리설퍼이드는 대체로 용해된 상태로 존재한다. 이러한 다양한 특성을 가지는 황계 물질이

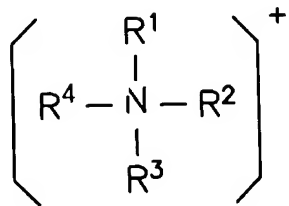


전기 화학 반응을 원활히 수행하기 위해서는 이들 황계 물질을 잘 용해시키는 전해액을 선택하는 것이 중요하다. 종래의 리튬-설퍼 전지의 전해액으로는 유기 용매에 리튬 솔트를 첨가하여 사용하고 있다.

<32> 본 발명의 리튬 이차 전지용 전해액은 하기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<33> [화학식 1]

<34>



<35> 상기 화학식 1에서,

<36> R^1 내지 R^4 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 이들의 치환체이다.

<37> 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트 중 양이온은 테트라에틸암모늄(TEA^+), 테트라부틸암모늄(TBA^+), 테트라헥실암모늄(THA^+), 또는 이들의 혼합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

<38> 상기 양이온과 결합하는 음이온은 비스(퍼플루오로에틸설포닐)이미드

($N(C_2F_5SO_2)_2^-$, Be^+), 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드($N(CF_3SO_2)_2^-$, Im), 트리스(트리플루오로메틸설포닐메타이드($C(CF_3SO_2)_2^-$, Me), 트리플루오로메탄설포이미드, 트

리플루오로메틸설폰이미드, 트리플루오로메틸설폰네이트, AsF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- 중 하나이다.

<39> 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트의 농도는 0.1 내지 0.8 M이 바람직하다. 상기 알킬암모늄계 솔트의 농도가 0.1 M 미만이면 고율특성이나 수명에서 리튬 솔트 단독으로 사용한 전해액보다 좋지 못한 문제점이 있고, 0.8 M을 초과하면 알킬암모늄계 솔트의 용해도가 떨어져서 전도도가 오히려 낮아지는 문제점이 있다.

<40> 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트는 전해액에 대하여 1 내지 15 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트의 전해액에 대한 부피비가 1 중량% 미만이면 리튬솔트 단독으로 사용하는 것과 성능상 차이점이 없고, 15 중량%를 초과하면 알킬암모늄계 솔트가 녹지않는 문제점이 있다.

<41> 본 발명의 알킬암모늄계 솔트를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액만으로도 리튬 이차 전지의 전해액으로 사용할 수 있지만, 상기 솔트에 상태의 리튬 솔트를 첨가한 혼합액을 전해액으로 사용할 수도 있다.

<42> 상기 리튬 솔트로는 종래의 전지용 전해액에 첨가되는 모든 리튬 솔트가 사용될 수 있다. 이들의 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , 및 LiI 가 있다.

<43> 이중에서 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬헥사플루오로아르세네이트(LiAsF_6), 리튬퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬비스(트리플루오로메틸설폰)이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 리튬비스(퍼플루오로메틸설폰)

이미드($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$), 리튬트리플루오로설포네이트($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

<44> 상기 리튬 솔트의 농도는 0.1 내지 2 M인 있는 것이 바람직하다. 상기 리튬 솔트의 농도가 2 M을 초과하면 리튬솔트가 전해액에 용해되지 않을 뿐만 아니라 전도가 떨어지는 문제점이 있다.

<45> 본 발명의 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트 및 리튬 솔트의 혼합 부피비는 1 : 9 내지 8 : 2이 바람직하다. 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트의 부피비가 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트 및 리튬 솔트의 혼합 부피 중 10 부피% 미만이면 고율특성이 나 수명에서 리튬 솔트 단독으로 사용한 전해액보다 좋지 못한 문제점이 있고, 80 부피%를 초과하면 알킬암모늄계 솔트의 용해도가 떨어져서 전도도가 오히려 낮아지는 문제점이 있다.

<46> 본 발명의 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트를 포함하는 전해액은 유기 용매를 필수성분으로 포함한다. 상기 유기 용매로는 종래의 이차 전지에 일반적으로 사용되는 모든 유기 용매가 사용가능하다. 특히 이러한 유기 용매 중 리튬 설퍼 전지에 바람직한 예로 디메톡시에탄, 디옥솔란 등이 있다.

<47> 본 발명의 전해액 중 상기 유기용매의 바람직한 부피는 70 내지 98 부피%이다. 상기 유기용매의 전해액 중 부피가 70 부피% 미만이면 용액의 점도가 너무 높은 문제점이 있고, 98 부피%를 초과하면 솔트의 농도가 낮아 전도도가 떨어지는 문제점이 있다.

<48> 본 발명의 전해액에 사용되는 유기 용매로는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2 이상의 혼합 유기용매를 사용할 수도 있다. 2 이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한



극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호용매 그룹중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

<49> 약한 극성용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.

<50> 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.

<51> 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드 (hexamethyl phosphoric triamide), 감마-부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드 또는 디메틸 설폭사이드, 디메틸 설페이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 에틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있다.

<52> 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 2,5-디메틸 퓨란, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.

- <53> 리튬 이차 전지는 도 1에서 보는 바와 같이 양극(2), 음극(4) 및 양극(2)과 음극(4) 사이에 세퍼레이터(6)를 삽입하여 이를 권취하여 형성된 전극 조립체(8)를 전지 케이스(10)에 넣은 다음 리튬염과 유기용매를 포함하는 전해액을 주입한 후 밀봉하여 제조된다. 상기 양극(2)과 음극(4)은 활물질과 바인더 및 필요에 따라 도전제를 포함하는 슬러리를 제조한 후 전류 집전체 위에 코팅한 후 압연하여 제조된다.
- <54> 본 발명의 리튬 이차 전지는 종래 일반적으로 사용되는 양극, 음극 및 세퍼레이터가 모두 사용 가능하다.
- <55> 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지는 수명 특성 및 고율 특성이 우수하고 특히, 고율에서 평균 방전전압이 상승하여 에너지 밀도가 증가한다.
- <56> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <57> (실시예 1)
- <58> 황 원소 67.5 중량%, 도전제로 케첸 블랙 11.4 중량% 및 바인더로 폴리에틸렌 옥사이드 21.1 중량%를 아세토니트릴 용매에서 혼합하여 리튬-황 전지용 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- <59> 이 슬러리를 탄소-코팅된 알루미늄 전류 집전체에 코팅하고, 슬러리가 코팅된 전류 집전체를 12시간 이상 60 °C 진공 오븐에서 건조하여 25 ×50 mm 크기를 가진, 2 mAh/cm²의 양극판을 제조하였다.

<60> 양극판, 진공 건조된 세퍼레이터 및 음극으로 리튬 전극을 차례로 얹은 다음 파우치에 삽입하였다. 0.7 M LiSO_3CF_3 및 0.3 M TBAPF_6 을 디메톡시에탄 및 디옥솔란을 8:2의 부피비로 혼합한 용매에 용해한 전해액을 상기 파우치에 주입하였다. 전해액 주입 후 실링하여 파우치형 테스트 셀을 조립하였다.

<61> (실시에 2)

<62> 0.5 M LiSO_3CF_3 및 0.5 M TBAPF_6 을 디메톡시에탄 및 디옥솔란을 8:2의 부피비로 혼합한 용매에 용해한 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<63> (비교예 1)

<64> 1.0 M LiSO_3CF_3 가 용해된 디메톡시에탄/디옥솔란을 80:20의 부피비로 혼합한 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 조립하였다.

<65> 리튬-황 셀의 전기화학특성 평가

<66> 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 테스트 셀의 수명 특성을 상온에서 평가하였다.

리튬 설퍼 전지의 경우 테스트 셀 제작시 충전상태이므로 우선 방전 전류밀도 0.2 mA/cm^2 로 1사이클 방전시켰다.

<67> 방전전류의 변화에 따라 용량 변화를 조사하기 위해 충전시 전류밀도는 0.4 mA/cm^2 로 동일하게 고정하고 방전 전류를 0.2, 0.4, 1.0, 2.0 mA/cm^2 (각각의 C-rate는 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C)로 변화시키며 1 사이클씩 수행한 다음 1.0 mA/cm^2 (0.5C) 방전 전류를 고정하여 30 사이클 충방전을 수행하였다. 첫방전부터 다섯번째 방전까지는 전지 화성

과정이고, 실제 수명 테스트는 여섯번째 싸이클부터 실시하였다. 충방전시 컷-오프 전압은 1.5~2.8 V로 하였다.

<68> 도 2는 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬-황 전지의 수명 1회 때의 방전곡선을 나타낸 그래프이다.

<69> 도 3은 실시예 2 및 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬-황 전지의 수명특성 특성을 나타낸 그래프이다.

<70> 도 2에 보이는 바와 같이 실시예 1 및 2의 경우 방전곡선의 미드-볼티지 (mid-voltage)가 비교예 1보다 높게 나타남을 볼 수 있다. 수명특성 역시 비교예 1의 전지와 비교해 볼 때 실시예 2에서 매우 향상된 것을 확인할 수 있다.

【발명의 효과】

<71> 본 발명의 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지는 수명 특성 및 고율 특성이 우수하다. 특히 고율에서 평균 방전전압이 상승하여 에너지 밀도가 증가한다.

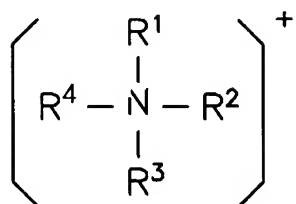


【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트; 리튬 솔트; 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹ 내지 R⁴는 각각 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 이들의 치환체이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트 중 양이온은 테트라에틸암모늄 (TEA⁺), 테트라부틸암모늄(TBA⁺), 및 테트라헥실암모늄(THA⁺)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트 중 음이온은 비스(퍼플루오로에틸설포닐)이미드(N(C₂F₅SO₂)₂⁻, Beti),

비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(N(CF₃SO₂)₂⁻, Im), 트리스(트리플루오로메틸설포



닐메타이드)(C(CF₃SO₂)₂⁻, Me), 트리플루오로메탄설폰이미드, 트리플루오로메틸설폰이미드, 트리플루오로메틸설폰네이트, AsF₆⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, 및 BF₄⁻ 으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트의 농도가 0.1 내지 0.8 M인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트의 함량이 1 내지 15 중량%인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 리튬 솔트가 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 리튬 솔트의 농도가 0.1 내지 2 M인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트 및 리튬 솔트의 혼합 부피비가 1 : 9 내지 8 : 2인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 유기용매는 디메톡시에탄, 디옥솔란 또는 이들의 혼합용매인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 전해액 중 상기 유기용매의 부피는 70 내지 98 부피%인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 유기용매는 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 혼합한 용매인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 12】

제11항에 있어서, 상기 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 및 비환형 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되고,

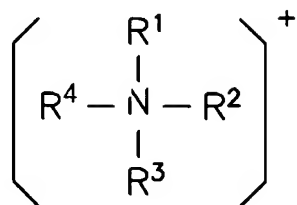
상기 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 및 설파이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

【청구항 13】

하기 화학식 1의 알킬암모늄계 솔트를 포함하는 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지
:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

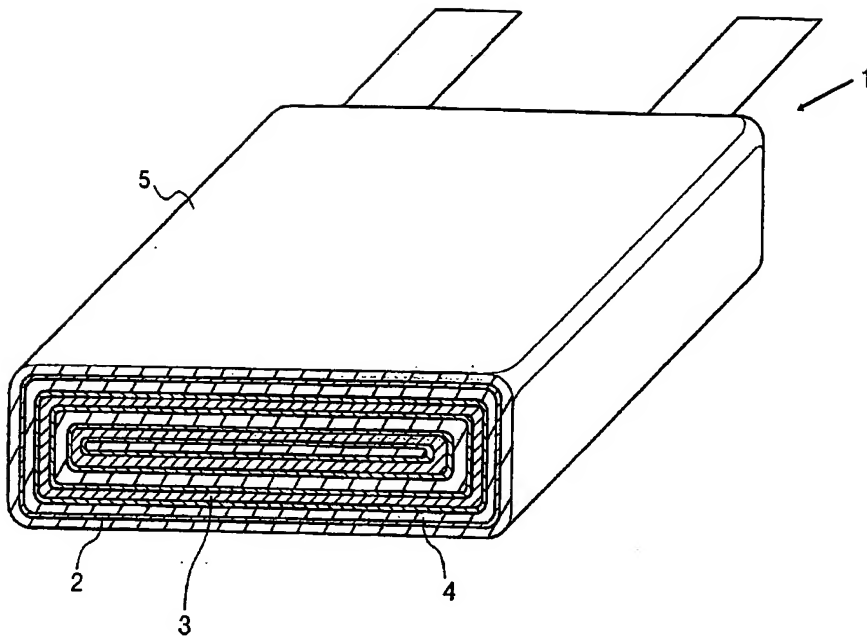
R¹ 내지 R⁴는 각각 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기 또는 이들의 치환체이다.

【청구항 14】

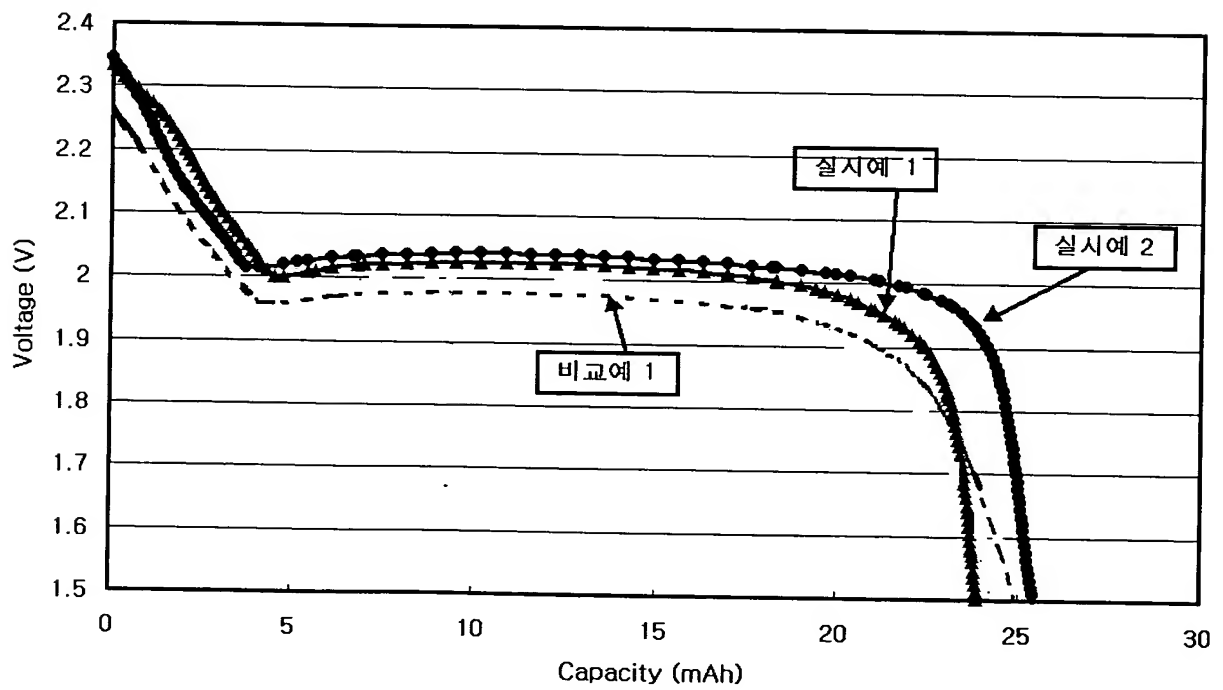
제13항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지가 리튬 설퍼 전지인 리튬 이차 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

